

PAT-NO: JP361179434A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 61179434 A
TITLE: PATTERN FORMING ORGANIC FILM
PUBN-DATE: August 12, 1986

INVENTOR-INFORMATION:

NAME
SASAKO, MASARU
ENDO, MASATAKA
TAKEYAMA, KENICHI
NOMURA, NOBORU

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME
MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

COUNTRY
N/A

APPL-NO: JP59277952

APPL-DATE: December 26, 1984

INT-CL (IPC): G03C001/71, G03C001/72 , G03F007/10 , H01L021/30

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain a fine pattern having high resolution by coating a resist with a water soluble org. film of a specified thickness having low initial transmittance to ultraviolet rays, increasing the transmittance by bleaching with ultraviolet rays, and soluble readily in a resist developer.

CONSTITUTION: A pattern forming org. film is obtd. by coating a pattern forming resist with a water soluble org. film of $\leq 1\mu\text{m}$ thickness having $\leq 10\%$ initial transmittance to energy beams for exposing the resist, increasing the transmittance to $\geq 80\%$ by bleaching with energy beams, and soluble readily in a resist developer or a rinsing liq. A film of novolak resin contg. about 30wt% quinonediazido compound as a sensitizer in an excess state is used as the water soluble org. film. The water soluble org. film may contain at least one among polysaccharide, protein, polyvinylpyrrolidone and PVAL, and the preferred polysaccharide is pullulan. The pattern forming org. film is provided with enhanced contrast and water solubility and gives a fine resist pattern having high resolution.

COPYRIGHT: (C)1986,JPO&Japio

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-179434

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和61年(1986)8月12日

G 03 C 1/71

7267-2H

G 03 F 1/72

7267-2H

G 03 F 7/10

7124-2H

H 01 L 21/30

Z-7376-5F

審査請求 有 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 パターン形成有機膜

⑯ 特 願 昭59-277952

⑰ 出 願 昭59(1984)12月26日

⑱ 発 明 者	笹 子	勝	門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑱ 発 明 者	遠 藤	政 孝	門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑱ 発 明 者	竹 山	健 一	門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑱ 発 明 者	野 村	登	門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑲ 出 願 人	松下電器産業株式会社			門真市大字門真1006番地
⑲ 代 理 人	弁理士 中尾 敏男			外1名

明 細 書

1、発明の名称

パターン形成有機膜

2、特許請求の範囲

- (1) 膜厚が1 μm 以下であって、エネルギー線に対する初期透過率が10%以下で、上記エネルギー線による漂白作用を有し、漂白した後の透過率が80%以上となるパターン形成有機膜。
- (2) ノボラック樹脂にキノンジアジド化合物からなるセンシタイザの重量が30重量パーセント以上の過剰状態である膜よりなることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載のパターン形成有機膜。
- (3) 水溶性ポリマー水溶液に、エネルギー線に対する退色性を有した化合物を有したことを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載のパターン形成有機膜。
- (4) 水溶性ポリマーが、多糖体、たんぱく質、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコールを少なくとも一つを含むものであることを特徴とする

特許請求の範囲第3項に記載のパターン形成有機膜。

3、発明の詳細な説明

産業上の利用分野

この発明は、基板上に回転塗布した後の膜厚が1 μm 以下であって、紫外線(波長450nm以下)に対する初期透過率が低く、紫外線に対して漂白作用を付加させ完全に漂白した後の透過率が高くなる(横軸露光エネルギー(X)、縦軸透過率(Y)とした特性式、 $Y = AX + B$ とした場合Aが大で、Bが小なる傾向)性質を有し、更に水溶性であるパターン形成有機膜を用いて、従来の露光方法による解像度の向上を改善する微細パターン形成に関するものである。

従来の技術

集積回路の高集積化、高密度化は従来のリソグラフィ技術の進歩により増大してきた。その最小線幅も1 μm 前後となっており、この加工線幅を達成するには、高開口レンズ(高NA)を有した縮小投影法により紫外線露光する方法、基板

上に直接描画する電子ビーム露光法、X線を用いたプロキシミティ露光法があげられる。しかし、スルーブットを犠牲にすることなくパターン形成するには前者の縮小投影法により紫外線露光する方法が最良である。しかし紫外線露光の解像度Rは、次式のレーレス則で示される。

$$R = 0.6 \times \lambda / N.A \times (1 + 1/m) \dots \dots \dots (1)$$

λ : 波長

N.A : レンズ開口度

m : 倍率

解像度を向上するには、短波長化、高N.A化が考えられるが、現在可能な光学系の性能は例えば λ が365nm(1-ライン)、N.Aが0.4とすると解像度Rは0.6 μ mとなり、電子ビーム露光法、X線露光の解像度より劣るとされている。

しかし、1983年、米国GE社のB.F. Griffingらはパターン形成用のレジスト上に光強度プロファイルのコントラストを促進させるコントラスト・エンハンスド層を積層することにより、解像度及びパターン形状の改善を図る方法を

る。この具備すべき条件によって材料構成に多大なる制約をうける。さらに、CELの除去工程というプロセス的観点よりみて、複雑かつ危険な工程が存在する。

発明が解決しようとする問題点

前述従来の技術のように、下層のパターン形成用レジストとのマッチングを考慮し、互いの溶解及び除去の際の除去液による影響を排除し、複雑な除去工程を省略する必要がある。

問題点を解決するための手段

本発明は前記問題点を解決するために、膜厚が1 μ m以下で、紫外線(波長450nm以下)に対する初期透過率が10%以下で、紫外線による漂白作用を有し、完全に漂白した後の透過率が80%以下となり、かつパターン形成用レジストの現像工程における現像液例えばアルカリ水溶液に対して易溶な水溶性の性質にすることにより除去と現像工程を同時にすることを實現するパターン形成有機膜を提供するものである。

作 用

発表した(Contrast Enhanced Photolithography, B.F.Griffing et al, IEEE-ED, VOL. EDL-4, No 1, Jan. 1983)。

この発表によると通常の縮小投影法(λ :436nm, N.A:0.32)で0.4 μ mまでの解像が可能と報告している。また、材料に関しては未だ公表はされていない。第2図に従来のGriffingらのコントラストエンハンスリソグラフィ(略、CEL)について説明する。基板1上にレジスト2を回転塗布する(第2図A)。次にレジスト2上にコントラストエンハンスドレイヤー(CEL)3を回転塗布する(第2図B)。そして、縮小投影法により選択的に紫外線4を露光し(第2図C)、CEL3全体に除去する(第2図D)。そして最後に通常の現像処理を施しパターン形成を行なう(第2図E)。以上のようにCELの具備すべき条件は、コントラストエンハンスする特性とともに下層であるパターン形成用のレジストとの溶解を防止することと、CELを除去する際の除去液がレジストの特性を劣化させないことがあげられ

発明者らの研究の結果、コントラストをエンハンスするためのパターン形成有機膜の特性は次のように説明できる。

第3図にて、一般的に縮小投影法における出力の光強度プロファイルは、その光学レンズ系により加工される。説明するとレチクル5を通し紫外線4の露光を行った場合(第3図A)、回折のない理想的な入力光強度プロファイルは完全な矩形波といえ、そのコントラストCは次式で

$$C = \frac{I_{\max} - I_{\min}}{I_{\max} + I_{\min}} \times 100(\%) \dots \dots \dots (2)$$

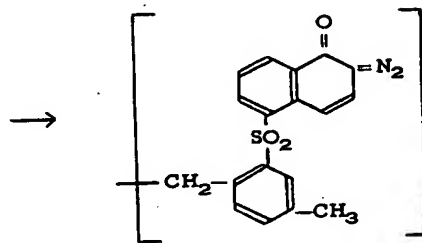
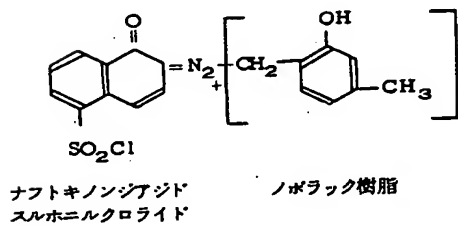
示される。その時、コントラストCは100%となる(第3図B)。その入力波形は光学レンズを通過することで、その光学レンズ系の伝達関数によって(第3図C)、フーリエ変換した後、出力波形として余弦波の形状に近くなりコントラストCも劣化する(第3図D)。このコントラストの劣化はパターン形状例えば解像度及びパターン形状に大きく影響する。ちなみにレジストパターン解像に要するコントラストは、レジスト自身の特

性より80%以上とされ、コントラストC値が80%以下となるとパターン形成が不能となる。

そこで、第1図に示す本発明のパターン形成有機膜の特性曲線、つまり露光時間（露光エネルギー）の小さな領域では紫外線に対する透過率が小さく（ I_{\min} の増加が少ない）、露光エネルギーの大なる領域では紫外線に対する透過率が大い（ I_{\max} の増加が多い）傾向の膜に前述の出力波形を通過させることによりコントラストC値が増大する傾向が発見される。これを更に定量的に説明するため、米国IBM社のF.H.Dillらの報告（Characterization of Positive Photocresist, F.H.Dill et al, IEEE-ED, VOL. ED-22, No 7, July, 1975）の中でポジレジストの露光吸収項Aにあらわされるパラメータを使用する。一般的にAは

$$A = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{T(\infty)}{T(0)} \right) \quad \dots\dots\dots(3)$$

示され、コントラストエンハンスにはA値が大なる傾向が望ましい。Aを大なる傾向にするにはd



なお、パラメータA値は、(3)式よりコントラストをエンハンスするために、初期透過率10%以下、最終透過率（漂白、退色後）80%以上でかつ膜厚が1μm以下であることが好ましい。

実施例

(その1)

ベースポリマーにノボラック樹脂、オルトキノ

ンジアジドスルホニルクロライドと酸触媒を高温、高圧下で合成させ、溶媒としてキシレン、エチルセルソルアセテート中に溶解して精製する。この時のセンシタイザーであるオルトナフトキノンジアジドスルホニルクロライドを溶液に対して30重量パーセント以上例えば60重量パーセントにすると前述の露光吸収項A値でT(0)10%、T(∞)70%、膜厚が0.6μmで3.9と高い値を得た。ちなみに通常のポジレジストは0.8前後と低い。更に本精製液は経時変化やゲル化などはなかった。

また、センシタイザーについてジアド化合物系であれば本発明のかぎりでない。

(その2)
ベースポリマーに水溶性ポリマー例えばプルラン（林原生化学研究所製）を水1000ccに10%溶解させる。更に退色性を有したカチオン性染料で450nmから350nmまで吸収するイエロ性のものを0.2%程度溶解した。この際の水溶液はゲル状あるいは不溶物はなく非常にクリーン

更に別の方法として、ベースポリマーとして水溶性ポリマーを使用しその溶液に紫外線に対して退色性を有した化合物例えば退色性染料を含ませることにより、コントラストエンハンス及び水溶性の性質を付加させることができる。

更に別の方法として、ベースポリマーとして水溶性ポリマーを使用しその溶液に紫外線に対して退色性を有した化合物例えば退色性染料を含ませることにより、コントラストエンハンス及び水溶性の性質を付加させることができる。

(その2)

ベースポリマーに水溶性ポリマー例えばプルラン（林原生化学研究所製）を水1000ccに10%溶解させる。更に退色性を有したカチオン性染料で450nmから350nmまで吸収するイエロ性のものを0.2%程度溶解した。この際の水溶液はゲル状あるいは不溶物はなく非常にクリーン

なものであった。この溶液を $0.5\mu\text{m}$ 厚に塗布した透過特性は、 $T(0)$ 5%、 $T(\infty)$ 80%でありA値は5と高い値を示した。

当然、水溶性ポリマーは多糖体であるたんぱく質ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコールなどが考えられる。

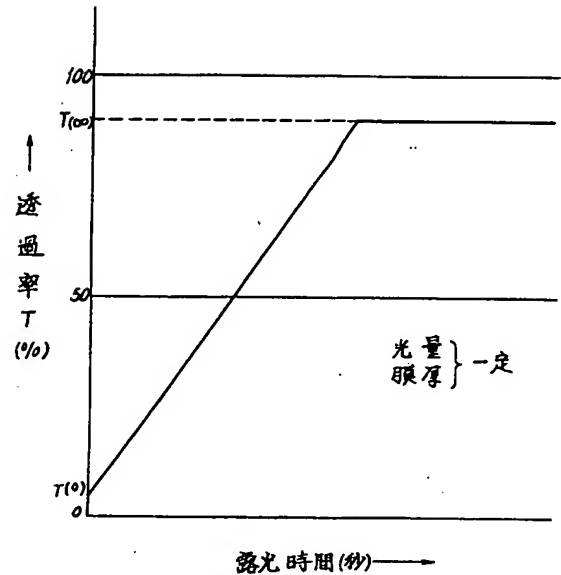
発明の効果

以上要するに、この発明は従来縮小投影法の光学系で制限されていた解像度、パターン形状の劣化を、コントラストエンハンスしかつ、工程数が少なくて済む水溶性の性質を有することで、紫外線露光の微細化への道つまり寿命を延ばすことができ、高価なEB露光機、X線露光機の導入の必要性をへらすことができ、工業的価値が大きい。

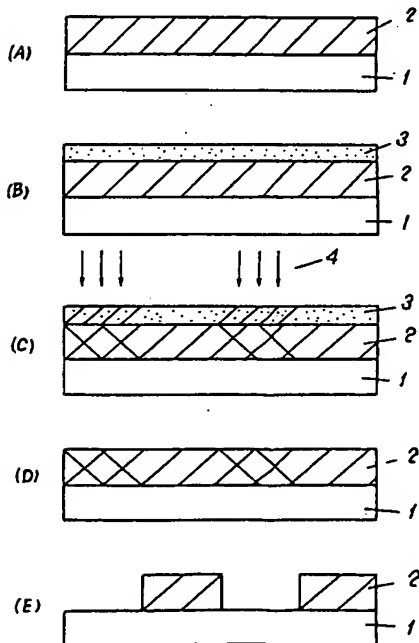
4、図面の簡単な説明

第1図は本発明のパターン形成有機膜の透過特性を示す図、第2図A～Eは従来のコントラストエンハンスプロセスフロー断面図、第3図A～Dは縮小投影法の光学プロファイルの変換説明図である。

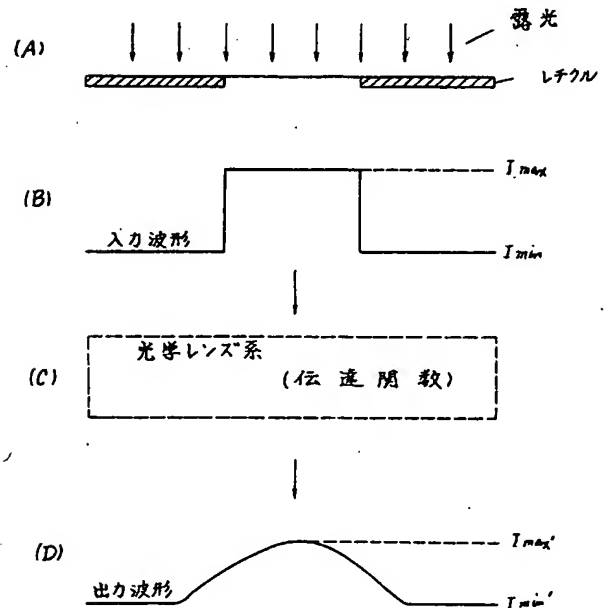
第1図



第2図



第3図



手続補正書(方式)

昭和60年5月22日

特許庁長官殿

1 事件の表示

昭和59年特許願第277952号

2 発明の名称

パターン形成有機膜

3 補正をする者

事件との関係 特許出願人
住所 大阪府門真市大字門真1006番地
名称 (582) 松下電器産業株式会社
代表者 山下俊彦

4 代理人 〒571

住所 大阪府門真市大字門真1006番地
松下電器産業株式会社内

氏名 (5971) 弁理士 中尾敏男
(ほか1名)

(連絡先 電話(東京)437-1121 東京法務分室)

5 補正命令の日付

昭和60年4月30日

6 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

7. 補正の内容

(1) 明細書第4頁第1行から第3行の「Contrast Enhanced Photolithography, B.F. Griffing et al, IEEE-ED, VOL. EDL-4, No 1, Jan 1983」を「コントラスト エンハンス ト フォトリソグラフィ, ビー. エフ. グリフ イン 他, アイイーイーイーイーディー. イーディーエル-4巻, 1号, 1983年1月 (Contrast Enhanced Photolithography, B.F. Griffing et al, IEEE-ED, VOL. -4, No 1, Jan. 1983)」に補正します。

(2) 明細書第7頁第1行から第14行の「Characterization of Positive Photoresist, F.H. Dill et al, IEEE-ED, VOL. ED-22, No 7, July, 1975」を「キャラクタライゼーション オブ ポジティブ フォトレジスト, エフ. エイチ. ディル他, アイイーイーイーイーディー, イーディー-22巻, 7号, 1975年7月 (Characterization of Positive Photoresist, F.H. Dill

et al, IEEE-ED, VOL. ED-22, No 7, July, 1975)」に補正します。

手続補正書

昭和61年2月26日

特許庁長官殿

1 事件の表示

昭和59年特許願第277952号

2 発明の名称

パターン形成有機膜

3 補正をする者

事件との関係 特許出願人
住所 大阪府門真市大字門真1006番地
名称 (582) 松下電器産業株式会社
代表者 谷井昭雄

4 代理人 〒571

住所 大阪府門真市大字門真1006番地
松下電器産業株式会社内

氏名 (5971) 弁理士 中尾敏男
(ほか1名)

(連絡先 電話(東京)437-1121 東京法務分室)

5 補正の対象

- (1) 明細書の特許請求の範囲の欄
- (2) 明細書の発明の詳細な説明の欄

6. 補正の内容

- (1) 明細書の特許請求の範囲を別紙のとおり補正します。
- (2) 明細書4ページ14行目の「全体に」を「全体を」に補正します。
- (3) 同4ページ16行目の「〔第2図E〕。」を次のように補正します。
「〔第2図E〕。なおGE社の出願にかかる特開昭69-104642号に記載されたCEL工程においても、CEL膜をトリクロロエチレンで除去したのちその下のレジストの露光部分を除去するという複雑な工程が示されている。」
- (4) 同10ページ12～13行目の「また、～かぎりでない。」を「また、センシタイザーはジアゾ化合物を用いてもよい。」に補正します。
- (5) 同11ページ4～5行目の「当然、水溶性ポリマーは多糖体であるたんぱく質」を次のとおり補正します。
「ベースポリマーにブルランを用いると、冷水に溶けやすく、安定で塗布も容易であり、半導

体フォトリソ工程に極めて有効となる。

当然、水溶性ポリマーは他の多糖体あるいはタンパク質、」

特許請求の範囲

- (1) パターン形成用レジストと、このレジスト上に塗布され、膜厚が1 μm以下で前記レジスト露光用のエネルギー線に対する初期透過率が10%以下で前記エネルギー線による漂白作用を有し、漂白後の透過率が80%以上で前記レジストの現像液あるいはリンス液に易溶性の水溶性有機膜との積層をなすパターン形成有機膜。
- (2) 水溶性有機膜が、ノボラック樹脂にキノンジアジド化合物からなるセンシタイザーの重量が30重量パーセント以上の過剰状態である膜よりなることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載のパターン形成有機膜。
- (3) 水溶性有機膜が、多糖体、たんぱく質、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコールを少なくとも一つを含むものであることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のパターン形成有機膜。
- (4) 多糖体がブルランよりなることを特許請求の範囲第3項記載のパターン形成有機膜。